

# Znドーピングによる $\text{CuGaS}_2$ 結晶の低抵抗化と フォトルミネッセンス

川口 浩志\*・稲垣 積\*\*・飯田 誠之\*

## Photoluminescence and Electrical Properties of $\text{CuGaS}_2$ Crystals Doped with Zinc

Hiroshi KAWAGUCHI, Tsumoru INAGAKI and Seishi IIDA

Vapor grown  $\text{CuGaS}_2$  crystals, which are of the p-type conduction, have been found to be able to lower the resistivity by Zn doping. Zn doped low resistivity crystals were prepared with the following two methods; a) diffusion of Zn to as-grown crystals under an atmosphere saturated with Zn+S, and b) iodine transport growth from source elements, where a part of constituent of Ga was replaced by dopant Zn. The room temperature resistivity of these crystals became  $10\text{--}10^2 \Omega \text{ cm}$  for the former and  $10^3\text{--}10^4 \Omega \text{ cm}$  for the latter, compared to  $10^6\text{--}10^7 \Omega \text{ cm}$  for as-grown non-doped crystals. The acceptor level responsible for lowering resistivity has an ionization energy of 100–130 meV, the values which were determined from the temperature dependence of the resistivity. The photoluminescence spectra of the doped crystals showed a corresponding change, exhibiting a new emission at around 570 nm at 77 K.

**Key words:** copper gallium sulphide/vapor growth/impurity doping/electrical resistivity/  
photoluminescence

### 1. はじめに

我々は、I–III–VI<sub>2</sub> 族化合物半導体のうちバンドギャップが広くかつp型伝導性で直接遷移型の  $\text{CuGaS}_2$ 、 $\text{CuAlS}_2$  およびこれらの混晶である  $\text{CuGa}_x\text{Al}_{1-x}\text{S}_2$  に注目し結晶成長を行い、さらにこれらの電気的・光学的特性について検討を加え報告してきた。これらの材料を用いて発光素子を構成する上で問題となるのは、結晶の抵抗率が as-grown 結晶では非常に高い ( $10^6 \Omega \text{ cm}$  程度) ということである。低抵抗化に関しては、硫黄 (S) 雰囲気中での熱処理によりある程度の低抵抗化が行えるという報告<sup>1)2)3)4)</sup>がある。

今回は、 $\text{CuGaS}_2$  結晶について従来のこのような報告とは異なる低抵抗化の方法として気相および成長時に亜鉛 (Zn) のドーピングを行うことを試みた。亜鉛のドーピングによる抵抗率の変化や抵抗の温度依存性およびフォトルミネッセンススペクトル測定などから、実際に亜

鉛は Ga サイトへ入りアクセプタとして働いているらしいという結果を得た。本報告は、これらの研究結果に関するものである。また、従来から報告がある硫黄雰囲気中での熱処理の効果についても合わせて比較、検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 Zn ドーピング

低抵抗化の目的で行った Zn のドーピングについては2通りある。一つは気相からの拡散によるものであり、もう一つは結晶成長時に原料として加えるものである。それぞれについて以下に説明を行う。

##### 2-1-1 気相からの Zn ドーピング

これは、as-grown 結晶を Zn 雰囲気中で熱処理することによりドーピングを行うものである。熱処理に用いた結晶は各構成元素を原料としたよう素輸送法<sup>5)10)</sup>により作製した。原料の純度、石英アンプルの形状、封入時の真空度、2温度炉の温度分布等は前回の報告<sup>5)</sup>と同様である。このようにして作製した結晶について以下に示すようないくつかの熱処理を試みた。

原稿受付 昭和59年4月28日

\*長岡技術科学大学電気系

\*\*同、現在東京電気株式会社

昭和59年4月 第31回応用物理学関係連合講演会にて一部発表

- (a) Zn+S 熱処理  
 (b) Cu+Zn+S 熱処理  
 (c) Cu+Zn+S+Cu<sub>2</sub>S 熱処理

ここで述べている熱処理は、たとえば(a)のZn+S熱処理ではZnとSがそれぞれ単体で存在する時の飽和蒸気圧を与える状態での熱処理を示す。(b)(c)の場合についても同様である。CuGaS<sub>2</sub>結晶中のSは蒸気圧が非常に高いため熱処理中に抜けやすく、これを防ぐ目的で気相からのZnドーピングを行う熱処理でもSを同時に加えている。(b)の熱処理では、Cuの雰囲気をも考慮するためにCuを添加している。(c)でCu<sub>2</sub>Sを添加しているのは、熱処理中に形成される可能性のあるCu<sub>2</sub>Sの影響を考慮したためである。これについては、検討で詳しく述べる。

すべての熱処理温度および期間は、as-grownの成長時と同じ700℃、4日間で行った。ここで用いた各元素の公称純度は、すべて4Nである。熱処理は、CuGaS<sub>2</sub> as-grown結晶を室温においてHCl:HNO<sub>3</sub>=1:1の溶液で約1分間エッチングした後、上述の元素と共に耐圧を考慮した肉厚石英管に入れ10<sup>-5</sup>Torrより高真空中で封入し、その後結晶成長に用いたものと同じ炉を使用して行った。

#### 2-1-2 結晶成長時のZnドーピング

ここでは結晶成長中にZnのドーピングを行うことをねらい、各構成元素の仕込み時にその一部をZnで置き換えたものである。以下の3種類について成長を行った。

- (a) Cu<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>GaS<sub>2</sub> (y=0.05)

Cuの一部をZnで置換したもの。この場合ZnはCuサイトへ入りドナーを形成すると考えられる。

- (b) CuGa<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>2</sub> (x=0.005, 0.015, 0.05)

Gaの一部をZnで置換したもの。同様にZnはGaサイトへ入りアクセプタを形成すると考えられる。

- (c) CuGa<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>2.02</sub> (x=0.015)

Gaの一部をZnで置換すると共に、Sを過剰に仕込んだもの。(b)と同様にZnはアクセプタを形成すると考えられる。

これらの組成を満足するように秤量した原料を用いて通常の結晶成長と同様の条件で成長させた。

#### 2-2 S熱処理

S熱処理による低抵抗化については、従来より報告がいくつかあり<sup>1)2)3)4)</sup>、Tellらはこの熱処理は浅い真性のアクセプタ(Cu空孔またはS格子間原子)をつくるか

もしくは真性のドナー(Cu格子間原子またはS空孔)を取り除くかのいずれかであろうと述べている<sup>1)</sup>。

ここでは、前節のZnドーピングとの比較を行う目的でこのS熱処理を行ってみた。この熱処理で使用した石英管、封入時の真空度、熱処理温度、期間などは2-1-1で述べたものと同じである。

### 3. 測定結果

as-grown結晶の色は暗緑色であるが、Znを添加した熱処理を行った場合(a)(b)(c)いずれの熱処理においても結晶はアメ色になった。これに対しS熱処理を行った場合、結晶はほんの少し黒ずんただけであった。また成長時にZnのドーピングを行った結晶は(b)のCuGa<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>2</sub>結晶のうち、Znの仕込み量が最大(x=0.05)のものが橙色に近い色である他はすべてアメ色であった。大きさについては、as-grown結晶と較べると数は少ないものの、同程度の大きさ(3×3×0.5mm<sup>3</sup>)のものが得られた。これらすべての結晶について電気的・光学的特性を測定したので以下に述べる。

#### 3-1 電気的特性

##### 3-1-1 抵抗率

それぞれの結晶について抵抗率を以下の方法で測定した。まず、結晶表面を清浄にする目的で室温にてHCl:HNO<sub>3</sub>=1:1の溶液で約30秒間エッチングを行い次にIn-Ga(Ga=0.5~1wt.%, ~250μmφ)ドット圧着または、金蒸着を行いその後窒素雰囲気中で約330℃、5分間の処理を行った。どちらの電極材料もオーミック接触となり、電極材料により抵抗率が異なることはなかった。電極はすべて対向電極とした。

このようにして作成した抵抗率測定用サンプルを直流電源(Metronix, Model-5524A)および、エレクトロニクピコアンメータ(タケダ理研, TR-8641)を用いて測定を行った。

表1に、それぞれの結晶の室温での抵抗率を示す。S

表1 各結晶の室温における抵抗率

sample	$\rho$ (Ωcm)	sample	$\rho$ (Ωcm)
as-grown	10 <sup>6</sup> ~10 <sup>7</sup>	Cu <sub>1-y</sub> Zn <sub>y</sub> GaS <sub>2</sub> (y=0.005)	10 <sup>6</sup> ~10 <sup>8</sup>
S 熱処理	10 <sup>3</sup> ~10 <sup>5</sup>	CuGa <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S <sub>2</sub> (x=0.005)	10 <sup>6</sup> ~10 <sup>7</sup>
Cu+S 熱処理	10 <sup>6</sup> ~10 <sup>7</sup>	(x=0.05)	10 <sup>6</sup>
Zn+S 熱処理	10~10 <sup>2</sup>	CuGa <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S <sub>2.02</sub> (x=0.015)	10 <sup>3</sup> ~10 <sup>4</sup>
Cu+Zn+S 熱処理	10 <sup>3</sup> ~10 <sup>5</sup>		
Cu+Zn+S+Cu <sub>2</sub> S 熱処理	10~10 <sup>3</sup>		

熱処理結晶では、as-grown に比べ 2 桁から 3 桁抵抗率が減少しているが Cu を添加した Cu+S 熱処理では抵抗率は減少していない。Zn+S 熱処理では、as-grown 結晶に比べ 5 桁から 6 桁抵抗率が減少して S 熱処理よりも顕著である。

一方、成長時に Zn ドーピングを行った結晶では、Cu<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>GaS<sub>2</sub> 結晶が as-grown に比べ 1 桁程度抵抗率が上昇し、CuGa<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>2</sub> 結晶は as-grown とほぼ同程度の抵抗率であった。これらに対し CuGa<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>2-0.2</sub> 結晶は as-grown に比べ、2 桁から 4 桁抵抗率が減少していた。

なお、結晶は熱起電力を測定したところ、熱処理を行った結晶、成長時にドーピングを行った結晶すべてにつ

いて P 型伝導性を示した。

### 3-1-2 抵抗の温度依存性

抵抗の温度依存性の測定は、抵抗率測定で用いたサンプルをそのまま使用した。測定温度範囲は、室温から -140℃ 程度までである。結晶の温度を変化させるには、結晶を中に取り付けた石英デュワーを液体窒素が入った魔法瓶とゴム管で接続し、液体窒素中のヒーターに流す電流を変えてデュワー内へ流入する窒素蒸気の流量を制御することにより行った。温度は、結晶を取り付けた石英板上に CA 熱電対を結晶と同じように取り付けて検出した。

図1-1, 1-2に as-grown, S 熱処理, CuGa<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>2</sub>, CuGa<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>2-0.2</sub> (いずれも  $x=0.015$ ) および Zn+S 熱処理結晶の抵抗の温度依存性、図2に Cu+Zn+S 熱処理および Cu+Zn+S+Cu<sub>2</sub>S 熱処理結晶の抵抗の温度依存性を示す。図中に示した活性化エネルギーは結晶の移動度が温度変化に対して一定であると仮定して図の直線の傾きから求めたものであり、表2はこれらをまとめたものである。これらの値は、結晶が p 型の伝導性を有していることからアクセプタに関する値であると考えられる。

as-grown と S 熱処理を行った結晶の活性化エネルギーは、ほぼ同程度だが Zn を入れた結晶すなわち Zn+S 熱処理結晶や CuGa<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S<sub>2-0.2</sub> などはそれらに比べ小さい値となっている。また、Cu+Zn+S 熱処理および Cu+Zn+S+Cu<sub>2</sub>S 熱処理結晶は as-grown と Zn+S 熱処理結晶との中間程度の活性化エネルギーを示している。

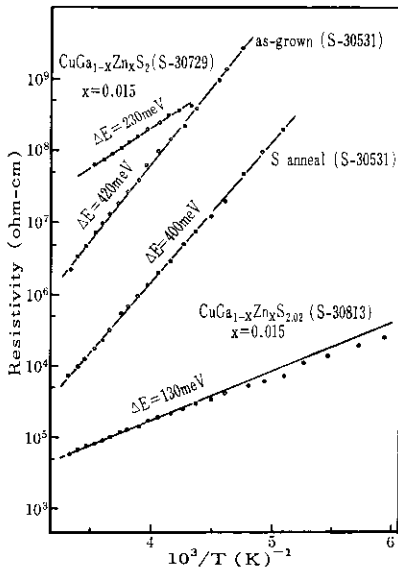


図1-1 as-grown, S 熱処理および成長時に Zn を添加した結晶の抵抗の温度依存性

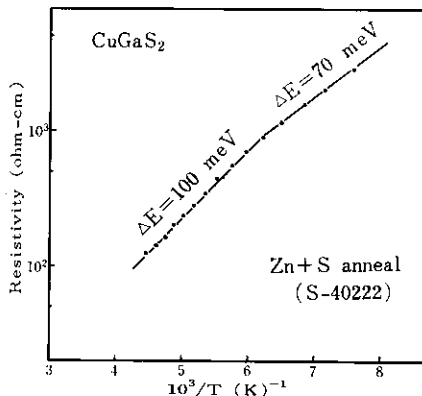


図1-2 Zn+S 熱処理結晶の抵抗の温度依存性

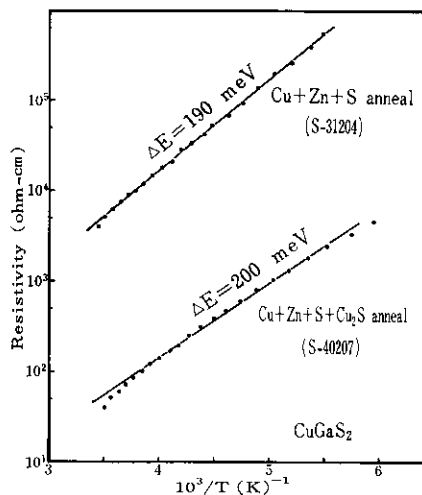


図2 Cu+Zn+S および Cu+Zn+S+Cu<sub>2</sub>S 熱処理結晶の抵抗の温度依存性

表2 抵抗の温度依存より求めた活性化エネルギー

sample	as-grown	S 熱処理	Zn+S 熱処理	$\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$ $x=0.015$	$\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{2.02}$ $x=0.015$	Cu+Zn+S 熱処理	Cu+Zn+S+Cu <sub>2</sub> S 熱処理
活性化エネルギー (meV)	420	400	100	230	130	190	200

ここで求めた活性化エネルギーは、キャリア濃度の温度変化から求めたものではないのでより正確な比較は、ホール効果測定等を行いキャリア濃度と移動度を分離する必要がある。

### 3-2 光学的特性

#### 3-2-1 フォトルミネッセンス

フォトルミネッセンスの測定には、超高圧水銀灯（出力100W, ウシオ USH-102D）の 365 nm 輝線をプリズム分光器およびバンドパスフィルタ（UVD-36 A または UVD-33S）を通して取り出したものを励起光として用いた。結晶からのルミネッセンスは励起光除去用のフィルタ（L-39またはL-42）を通した後グレーティング分光器へ導いた。この際グレーティング分光器の分解能は 32Åで行った。グレーティング分光器で分光された光の検出には、光電子増倍管（PM-55）を用いてその出力をロックインアンプへ入力させレコーダで記録した。測定したフォトルミネッセンススペクトルは、すべて検出系の分光感度補正を施してある。また測定はすべて液体窒素温度で行った。

図3に、 $\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{GaS}_2$ 、 $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$  および as-grown 結晶のスペクトルを示す。 $\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{GaS}_2$  結晶のスペクトルは as-grown 結晶に較べてやや高エネルギー側に位置し、 $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$  結晶のスペクトルはかなり低エネルギー側に位置する。また後者の場合、Zn の仕込み組成比が増加するにつれスペクトルが低エネルギー側へシフトしている傾向がある。

図4に、Zn+S 熱処理、 $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{2.02}$  および as-grown 結晶のフォトルミネッセンススペクトルを示す。このスペクトルからわかる様に、Zn+S 熱処理結晶は 550 nm 付近と 580 nm 付近に2つのピークをもつ。またこれらのピークの相対強度は、結晶によりまた同一結晶でも場所により異なる傾向がある。

図5には、S 熱処理結晶のフォトルミネッセンススペクトルを示す。このスペクトルは、550 nm 付近の弱い発光と 700 nm から 900 nm へかけてもう一つの幅の広い発光から成っている。このスペクトルは、as-grown および Zn をドーブした結晶のスペクトルとは著しく異なる。

S 熱処理結晶以外は、すべてスペクトルが励起強度の増加に伴って高エネルギー側へ移動する事を確認してい

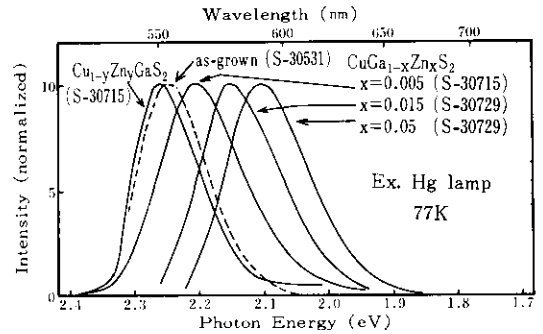


図3 as-grown および Zn ドープ結晶のフォトルミネッセンス

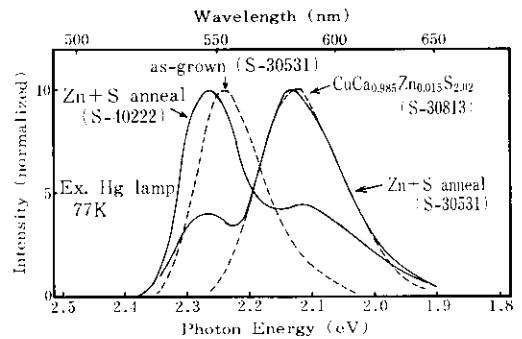


図4 as-grown および Zn ドープ結晶のフォトルミネッセンス

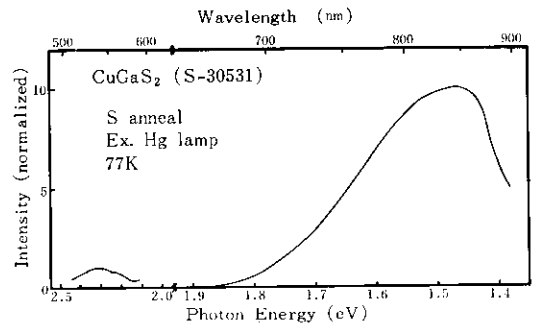


図5 S熱処理結晶のフォトルミネッセンス

る。結晶成長時に Zn を加えた結晶は、フォトルミネッセンスのピークがサンプルにより 10~20Å 程度異なる事も観測している。

## 3-2-2 温度消光

温度消光の測定に用いた温度可変装置は、3-1-2 の抵抗の温度依存測定で用いたのと同様であるが、測定温度範囲はフォトルミネッセンスの検出が可能な  $-100^{\circ}\text{C}$  ~  $-150^{\circ}\text{C}$  で行った。

励起光源は、フォトルミネッセンスの測定と同様であるが結晶からのルミネッセンスは少しでも多くの光量を得るために 3-2-1 で用いた分光器の代りに明るい小型の分光器を用いた。

図 6 に、as-grown および  $\text{CuGa}_{0.985}\text{Zn}_{0.015}\text{S}_{2.02}$  結晶の温度消光の測定結果を示す。また図 7 には、Zn+S 熱処理を行った結晶の温度消光を、観測された 2 つのピークについてそれぞれ測定したものを示す。

これらの図の傾きより算出した活性化エネルギーは表 3 にまとめてある。これらの活性化エネルギーの値は、直線の引き方により 30 meV 程度異なった値が出るため、as-grown の 200 meV と Zn+S 熱処理の 150 meV と  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{2.02}$  ( $x=0.015$ ) の 170 meV が有意差かどうかはわからない。Zn+S 熱処理結晶の 540 nm 付近のビ

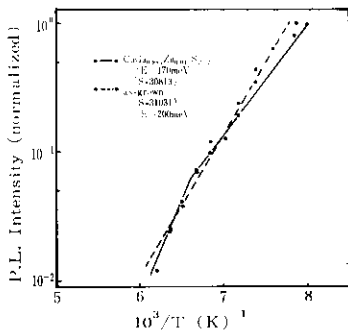


図6 as-grown および  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{2.02}$  ( $x=0.015$ ) の温度消光

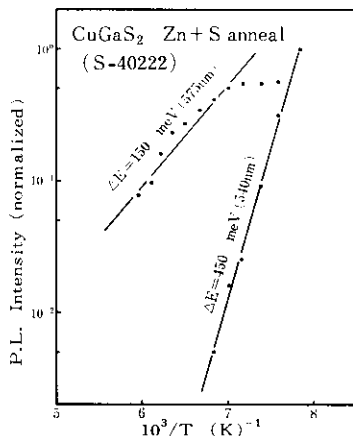


図7 Zn+S 熱処理結晶のそれぞれのピークの温度消光

表 3 温度消光より求めた活性化エネルギー

sample	活性化エネルギー (eV)	測定波長 (nm)
as-grown	200	540
Zn+S 熱処理	150	575
	450	540
$\text{CuGa}_{0.985}\text{Zn}_{0.015}\text{S}_{2.02}$	170	580

ークについて求めた 450 meV の活性化エネルギーは他の値にくらべてかなり大きく、これは他のものとは明らかに異っている。

## 3-3 分析結果

それぞれの熱処理を行った結晶および Zn を成長時に加えた結晶について、実際に Zn が入っているかどうかを直接的に調べるため SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer: 日立製作所 IMA-S) による陽イオン定性分析を行った。この分析結果を表 4 に示す。これらの値は同一位置について 4 回の測定を行った平均値である。

表中の  $I_{64}$  は、SIMS で検出される質量数 64 の元素の信号強度をあらわし、この位置には Zn による信号と Cu に付着した  $\text{CuH}^+$  イオンによる信号が重なって出ていると考えられる。また、 $I_{63}$  は質量数 63 の元素すなわち Cu による信号強度をあらわしている。したがって Zn を加えていない as-grown 結晶では Zn の信号は無く  $\text{CuH}^+$  による信号のみが検出されていると考えこの  $I_{64}/I_{63}$  の値を 1.0 として基準に用いている。すなわちこの値が 1 より増加しているのは Zn による信号が増加しているためであると考えられる。

表 4 から as-grown と Zn+S 熱処理結晶の  $I_{64}/I_{63}$  の値には差は無く、成長時に Zn を加えた結晶ではそれぞれこの値が as-grow 結晶に比べ増加していることがわかる。特に、 $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$  結晶では、Zn の仕込み量に対応して  $I_{64}/I_{63}$  が増加している事がわかる。これらの結果から、成長時に Zn を加えた結晶については実際に Zn がドーピングされていると考えられる。また Zn+S 熱処理結晶については、実際に Zn がドーピングされているかどうかはこの分析からは判断できない。SIMS 分析では、イオンビームによって試料を表面から破壊し

表 4 分析結果

sample	as-grown	Zn+S アニール	$\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$		$\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{2.02}$
			$x=0.015$	$x=0.05$	$x=0.015$
$I_{64}/I_{63}$ (a. u.)	1.0	1.0	1.6	2.9	2.2

ながら分析を行っているため Zn が表面付近にしかドーピングされていないければ、内部で Zn の信号が検出されないということもあり得る。

#### 4. 検 討

##### 4-1 熱処理中に生成の可能性がある化合物について

本報告で行っている熱処理中に生成の可能性があると考えられる化合物としては ZnS と Cu<sub>2</sub>S が掲げられる。これらの化合物による影響について考えてみる。

まず ZnS であるが、これの蒸気圧は以下の式<sup>9)</sup>であらわされる。

$$\log_{10}P=A/T+E \quad (771\sim 960^{\circ}\text{C}) \quad (1)$$

ここで T: 絶対温度, P: 蒸気圧, A および E は定数である。

これを用いて 771℃ の蒸気圧を求めると、 $2.6 \times 10^{-6}$  atm となる。したがって熱処理温度である 700℃ ではこの値よりさらに小さい蒸気圧であると考えられる。この蒸気圧は、700℃ での他の元素の蒸気圧 S (19.4 atm), Zn ( $6.6 \times 10^{-2}$  atm) に比べ非常に小さいため、もし仮に ZnS が形成されていたとしてもごく微量でそれによる影響で Zn や S が飽和蒸気圧に達しなくなるということは考えられない。

次は Cu<sub>2</sub>S についてであるが、これについては蒸気圧の資料が調べた限りでは見あたらないため、Cu+Zn+S 熱処理の対照実験としてこれに Cu<sub>2</sub>S を加えた Cu+Zn+S+Cu<sub>2</sub>S 熱処理を行った。これは、あらかじめ過剰の Cu<sub>2</sub>S を加えることによって Cu<sub>2</sub>S の飽和蒸気圧を形成し、新たに Cu<sub>2</sub>S の形成が行なわれなくしたものである。この熱処理を行った結晶の抵抗の温度変化より求めた活性化エネルギーは、200 meV 程度となり Cu+Zn+S 熱処理のものとはほぼ等しい。したがって、熱処理中の Cu<sub>2</sub>S 形成による影響は無いと考えられる。

##### 4-2 電気的特性

表 1 からわかるように、最も抵抗率の低下が観測されるのは Zn+S 熱処理結晶である。この低抵抗化の理由について考察してみる。

抵抗率が低下するということは、ドナーもしくはアクセプタレベルが新しく形成されたかあるいは、もともと結晶中に存在したそれらのレベルの濃度が増加したと考えられる。このことと、CuGaS<sub>2</sub> as-grown 結晶が p 型で、Zn+S 熱処理を行った後も p 型であるということを合わせると、Zn+S 熱処理による低抵抗化はアクセプタレベルによるものと考えられる。Zn+S 熱処理を行った結晶について考えられるアクセプタとしては、Ga サイトへ Zn が入る事により形成されるものと、as-grown

結晶の p 型伝導性を支配しているもの（おそらく Cu 空孔であろう）が考えられる。

そこでまず、Cu 空孔によるアクセプタのために低抵抗化が起こると従来から言われている S 熱処理と比較を行う。S 熱処理結晶の抵抗の温度変化より求めた活性化エネルギーは、as-grown と同じ 400 meV 程度でありこれからは新しいレベルの形成は起っていないと考えられる。B. Tell らは<sup>1)</sup> I-III-VI<sub>2</sub> (I=Cu) 族化合物半導体の p 型伝導性は真性の欠陥により決定されているとして、S 熱処理についておそらく Cu 空孔がアクセプタとなっているだろうとしている。また Phil. Won Yu らも、S 熱処理によりアクセプタ濃度が上昇した事および Cu 空孔のアクセプタエネルギーとして 120 meV を報告している。

彼らの報告しているこの値は、我々の実験の結果得られた 400 meV とは異っている。彼らは、S 熱処理した結晶は ~200℃ 数分間の真空または空気中での温度上昇により抵抗上昇が起こると述べており、電極は In の超音波ソルダリングにより作製している。我々の S 熱処理結晶についてもこの抵抗上昇の傾向は観測された。したがってこの活性化エネルギーの差は、電極付けを行った際の 330℃ 5 分間の窒素雰囲気中での処理により結晶の（おそらく表面付近の）状態が変化したためであると考えられる。これについては、結晶表面付近の影響をあまり受けないサンドイッチ電極を用いての測定や、330℃ 5 分間の処理を行わない測定などを行う必要がある。

我々が行った S 熱処理による低抵抗化も、彼らの報告と同様に Cu 空孔によるものであるとすると、熱処理中に Cu 空孔が出来ないような条件を加えると抵抗率の減少は起こらないはずである。このような目的で行ったものが Cu+S 熱処理で、これは Cu の蒸気圧をあらかじめ形成することにより Cu 空孔の生成を妨げたものである。表 1 からわかるように、Cu+S 熱処理では抵抗率の低下はみられず、熱処理中に Cu を加えることにより Cu 空孔の生成は妨げられると考えられる。

次に、Ga サイトへ Zn が入ることにより形成されるアクセプタについて考える。これについては、上述の Cu+S 熱処理と同様に Cu 空孔の生成を妨げた Cu+Zn+S 熱処理によっても抵抗率が低下していることから、Cu 空孔によるアクセプタは Zn+S 熱処理の低抵抗化に対しては支配的でなく、この場合他のアクセプタ、おそらく Ga サイトへ Zn が入ることにより形成されたものが低抵抗化に寄与していると考えられる。

また、SIMS 分析から Zn が入っていることが確認された結晶すなわち熱処理によりドーピングを行うのとは

異なり結晶成長時にドーピングを行う事を目的とした結晶の抵抗率は、 $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{2.02}$  結晶で  $10^3 \sim 10^4 \Omega \text{ cm}$  と as-grown に比べ減少している。この抵抗率の低下も、目的どおりに Zn が Ga サイトへ入りアクセプタを形成しているからだと考えられる。

Zn+S 熱処理結晶および  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{2.02}$  結晶の抵抗の温度依存より求めた活性化エネルギーは、それぞれ 100 meV と 130 meV と比較的近い値である。II 族の Zn が III 族の Ga サイトへ入ると 1 価のアクセプタを形成する<sup>9)</sup>。水素型近似のアクセプタの活性化エネルギーを求めてみると 130 meV となり、上述の抵抗の温度依存より求めた活性化エネルギーに近い値であることがわかる。これらの事からもやはり Zn のドーピングを行った結晶は、いずれも水素型近似であらわされるようなアクセプタを形成し、その結果抵抗率が低下していると考えられる。

$\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{GaS}_2$  および  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$  結晶は、SIMS 分析により Zn が入っている事が確認されたにもかかわらず抵抗率の低下が観測されない。 $\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{GaS}_2$  結晶については、Cu サイトへ Zn が入りドナーレベルが形成されたために、as-grown 結晶より強く補償したため抵抗率が増加したと考えられる。 $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$  結晶についても同様に Cu サイトへも Zn が入り、ドナーを形成したため Ga サイトへ入った Zn によるアクセプタを補償したことが考えられる。あるいは、S 空孔によるドナーと Ga サイトへ入った Zn によるアクセプタが補償したのかもしれない。

また、抵抗率が低下した  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{2.02}$  結晶についても、上述のような補償効果が若干あったために、抵抗率が Zn+S 熱処理のものより 2~3 桁大きいのではないだろうか。

#### 4-3 光学的性質

Zn によるフォトルミネッセンスへの影響について考えてみる。Zn+S 熱処理を行った結晶は、550 nm 付近と 580 nm 付近にピークをもっている。また、SIMS 分析により Zn が入っている事が確認された  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$  ( $x=0.015$ ) および  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{2.02}$  ( $x=0.015$ ) 結晶のフォトルミネッセンスは、この 580 nm のスペクトルにピークも近くまた半値幅も似ていることからこれは、Zn が関与した発光であると考えられる。一方、550 nm 付近のピークは as-grown 結晶で観測される発光と同一のものと考えられる。

これに対して、S 熱処理結晶のフォトルミネッセンスは、Zn のドーピングを行ったものとは全く異なり、このことから S 熱処理による低抵抗化は、Zn ドープに

よるそれとは別の原因によるものといえる。

Zn+S 熱処理結晶のフォトルミネッセンスに 2 つのピークがみられ、それらの相対強度が結晶の位置などにより異なっているのは、Zn のドーピングが気相からのため結晶内部まで十分に Zn の拡散が行われずその結果、結晶内部から as-grown 結晶と同じ発光が発生しているのか、または何らかの理由で結晶の位置により発光中心の濃度が異なるためと思われる。

J. L. Shay らは、 $\text{CuGaS}_2$  結晶を Zn+S 熱処理し Zn のドーピングを行いそのフォトルミネッセンススペクトルについて報告している<sup>11)</sup>。これによると、スペクトルは熱処理期間すなわち Zn の濃度に依存して 510 nm から 590 nm へ連続的に変化している。図 3 に示した  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$  結晶のスペクトルも、x すなわち Zn の仕込み量が増加するにしたがって、560~590 nm へ変化し彼らの報告と同様のふるまいをしている。これらのスペクトルは、すべて励起強度を増加させるとピークが高エネルギー側へシフトするため、D-A ペア型再結合<sup>6)</sup>であると考えられる。もし Zn の濃度が単純に、アクセプタ濃度に比例して増加すると考えると D-A ペアの平均的な距離は小さくなると考えられ、スペクトルは高エネルギー側へシフトするはずであるが実験結果は逆になっている。これについては、アクセプタだけでなく発光に関与するドナーレベルと共に検討する必要がある。

温度消光に関する測定から求めた活性化エネルギーに関しては、図 6~8 に示した直線の引き方により 30 meV 程度活性化エネルギーの値が異なってくるため、Zn+S 熱処理結晶の 540 nm について測定した 450 meV 以外はそれぞれが異なったレベルによる値なのか同じレベルによるものなのかよくわからない。しかしいずれにせよ、結晶はそれぞれ p 型であることから考えてこれらはドナーレベルに関係したものである可能性が高い。

山本<sup>8)</sup>は、 $\text{CuGaS}_2$ 、 $\text{CuAlS}_2$  および  $\text{CuAl}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{S}_2$  についてそれぞれ温度消光の測定を行い、それぞれの活性化エネルギーについて低温域 ( $10^3/T=5 \sim 10$ ) で 10~24 meV の浅いもの、高温域 ( $10^3/T=3 \sim 5$ ) で 62~144 meV の深いものを報告し、スペクトルは深いドナーと浅いアクセプタ間の D-A 発光であると述べている。

我々の測定より求めた活性化エネルギー 150~200 meV ( $10^3/T=6 \sim 8$ ) は、彼らの高温域での 62~144 meV という値に比較的近い。よう素輸送法で作製した  $\text{CuGaS}_2$  as-grown 結晶のドナーとして可能性の高いのは、S 空孔によるもの、よう素が S サイトへ入り形成されるものである。G. Massé<sup>7)</sup> らは、よう素輸送法で作製した  $\text{CuInS}_2$  について S 空孔による 90 meV のドナーレベル

を報告しており、我々の温度消光から求めた 150~200 meV の活性化エネルギーはこのような S 空孔によるドナーレベルである可能性がある。

$\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_{2.02}$  ( $x=0.015$ ) 結晶の抵抗の温度依存より求めた 130 meV のアクセプタレベル (EA) と、温度消光より求めた 150~200 meV のドナーレベル (ED) とを加えたもの  $\text{EA}+\text{ED}=280\sim330$  meV は、 $\text{CuGaS}_2$  の 77 K でのバンドギャップ 2.529 eV<sup>9)</sup> からフォトルミネッセンスのピークエネルギー 2.14 eV (580 nm) を引いた値 390 meV に比較的近くこれらのレベルの存在が予想される。しかし、これについては  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$  結晶のフォトルミネッセンスの Zn に対する移動が、単純な D-A ペアで説明できないため、さらにドナーレベルも考慮して検討する必要がある。

温度消光については、低温で D-A ペア型再結合による発光であったものが温度上昇につれ free to band 発光に変わっていくということも<sup>12)</sup>考えられるので、各温度についてフォトルミネッセンススペクトルを測定すればより詳しいレベルの考察が行えるだろう。

Zn+S 熱処理結晶について、540 nm で測定された 450 meV の活性化エネルギーは非常に深いレベルの存在を示しており、as-grown および S 熱処理結晶の抵抗の温度依存性より求めた 400 meV の活性化エネルギーに近い。このような深いレベルが何によるものかは今のところわからない。S 熱処理結晶のフォトルミネッセンスのピークエネルギーは 1.46 eV であり、バンドギャップとの差は 1.07 eV となり非常に深いレベルが関与している発光であることがわかる。さきほどの 400 meV という深いレベルがこの発光に関係している可能性もある。

#### 4-4 よう素の影響について

$\text{CuGaS}_2$  as-grown 結晶および、成長時に Zn を加えた結晶はよう素輸送法を用いて作製しているため、この輸送媒体であるよう素が S サイトへ入りドナーを形成するということが考えられる。実際 as-grown 結晶の抵抗率が非常に高いのは、ハロゲン化物が入っているためであると示唆している報告<sup>2)</sup>もあるので、よう素について SIMS 分析を行ってみた。しかし、よう素に対する感度は非常に悪いので、少なくとも 10,000 ppm 以上は入っていないという程度の情報しか得られなかった。したがって、よう素が入っている可能性もあり今後さらに別の分析方法と合わせて検討の必要がある。

## 5. 結 論

$\text{CuGaS}_2$  結晶について、これまで報告されていない Zn のドーピングを 2 通りの方法で行った。すなわち as-

grown 結晶を (Zn+S) の飽和蒸気圧中で熱処理することによるドーピングと、結晶成長時に原料に Zn を添加することによるドーピングである。前者では、as-grown 結晶にくらべ抵抗率は 5 桁から 6 桁低い  $10\sim10^2 \Omega \text{ cm}$  となり後者では、2 桁から 4 桁低い  $10^3\sim10^4 \Omega \text{ cm}$  となった。

Zn のドーピングを行った結晶の活性化エネルギーは、いずれの方法で Zn をドーブしたもののでも、水素型近似のアクセプタ・イオン化エネルギー 100 meV に近い 100~130 meV であった。SIMS による分析からは、成長時に原料に Zn を仕込んだ結晶について Zn が検出され、 $\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$  結晶では仕込み Zn 量に対応して Zn の信号は増加した。

$\text{CuGa}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_2$  結晶では、仕込んだ Zn の量に対応してフォトルミネッセンススペクトルが 560 nm から 590 nm まで変化した。また熱処理による Zn の拡散を行った結晶も 580 nm 付近に Zn のものとみられるスペクトルが観測された。いずれにせよ、Zn のドーピングを行った結晶のルミネッセンススペクトルは、as-grown 結晶によるものとも、S 熱処理結晶によるものとも異なっている。

以上のような分析結果、および電気的、光学的特性より Zn のドーピングによる抵抗率の低下は、従来から報告のある S 熱処理による低抵抗化とは異なり、Zn が Ga サイトへ入る事により水素型近似の浅いアクセプタを形成する事によるものであると考えた。

## 6. 謝 辞

本報告で行った、結晶への金電極の蒸着および SIMS 試料の作製時には、本学電気系森戸研究室の真空蒸着装置をお借りしました。森戸望教授に感謝いたします。また、SIMS 分析においては、本学分析センター大野正明技官に大変お世話になりました。

## 参 考 文 献

- 1) B. Tell and J. L. Shay : J. Appl. Phys. **43** (1972) 2468.
- 2) J. L. Shay et al. : J. of Luminescence **6** (1973) 140.
- 3) B. Tell, H. M. Kasper : J. Appl. Phys. **44** (1973) 4988.
- 4) Phil Won Yu et al. : J. Appl. Phys. **45** (1974) 5283.
- 5) 稲垣 積ほか：長岡技大研究報告第 5 号 (1983) p. 39.
- 6) Jacques. I. Pankove : "OPTICAL PROCESSES IN SEMICONDUCTORS" p. 18 (Dover Books, New York, 1975).
- 7) G. Massé et al. : J. Phys. Chem. Solid **42** (1981) 449.
- 8) 山本信行ほか：応物予稿集 (1980春) p. 596.
- 9) 日本金属学会：“金属物性基礎講座 結晶成長” (丸善, 1975).
- 10) 小黒, 飯田：長岡技大研究報告第 3 号 (1981) p. 37.
- 11) J. L. Shay et al. : J. Appl. Phys. **45** (1974) 4491.
- 12) たとえば K. Colbow : Phys. Rev. **141** (1980) 742.